

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-000733

(43)Date of publication of application : 06.01.1998

(51)Int.Cl.

B32B 15/08
C08G 59/40
C08G 73/10
C09J163/00
C09J179/08
// C08J 5/12

(21)Application number : 08-156528

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 18.06.1996

(72)Inventor : ISHIKAWA SEIJI
YASUNO HIROSHI

(54) LAMINATED SUBSTRATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To eliminate the fixation of a metal layer to a substrate under pressure at high temperature by a method wherein a composition, which is prepared by dissolving a polymer component consisting of non-crystalline polyimide siloxane and aromatic epoxy compound in organic solvent, is applied onto the substrate so as to paste the metal layer to the board at the lamination of the metal layer to the substrate through adhesive.

SOLUTION: At the manufacturing of a laminated substrate such as one represented by the flexible substrate of a tape of TAB, a composition, which is prepared by dissolving a polymer component consisting of non-crystalline polyimide siloxane having a functional group reacting with an epoxy group in a benzene ring and an aromatic epoxy compound in organic solvent, is applied onto a laminated substrate and, after the solvent is removed through evaporation, the metal layer is pasted to the bonding surface of the substrate under heat and pressure. At this case as the functional group reactive with the epoxy group of the non-crystalline polyimide siloxane, an OH group or a COOH group is employed. Further, the adhesive is prepared from the reactive mixture of 100 pts.wt. of the non-crystalline polyimide siloxane and 1-50 pts.wt. of epoxy resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.03.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3646410

[Date of registration] 18.02.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Japanese Laid-Open Patent Application No. 733/1998
(Tokukaihei 10-733)

A. Relevance of the Above-identified Document

The following is a partial English translation of exemplary portions of non-English language information that may be relevant to the issue of patentability of the claims of the present application.

B. Translation of the Relevant Passages of the Document

(57) ABSTRACT

To provide a laminate having flexibility and heat resistance by carrying out application with pressure which requires neither high temperature nor high pressure as production conditions at the time of thermal application with pressure.

[MEANS TO SCHIEVE THE OBJECT]

A production method of a laminate substrate includes the step of using, as an adhesive of a metal foil, a polymer solution containing: aromatic tetracarboxylate dianhydride or a derivative thereof; and polyimidesiloxane obtained from diamine made up of aromatic diamine, aromatic diamine having an OH group or a COOH group, and diaminopolysiloxane.

[CLAIMS]

[CLAIM 1]

A laminate substrate, comprising one or more metal

THIS PAGE BLANK (USPTO)

layers which are laminated on one or both sides of the laminate substrate, wherein a composition is obtained by dissolving a polymer component, made of a mixture of (i) noncrystalline polyimidesiloxane having a functional group reactive with an epoxy group in its benzene ring and (ii) an aromatic epoxy compound, in an organic solvent, and the composition is applied to the substrate, and a metal foil is applied to said one or both sides of the substrate, from which the solvent is removed by evaporation, under a thermal pressure condition.

[CLAIM 2]

The laminate substrate as set forth in claim 1, wherein the functional group reactive with the epoxy group of the noncrystalline polyimidesiloxane is an OH group or a COOH group.

[CLAIM 3]

The laminate substrate as set forth in claim 1, wherein an adhesive is made of a reactant/mixture of (i) aromatic tetracarboxylate dianhydride causing noncrystalline polyimide or a derivative thereof, (ii) 100 wt% of noncrystalline polyimidesiloxane obtained by polymerizing and imidizing diamine made of aromatic diamine, aromatic diamine having an OH group or a COOH group in its benzene ring, and diaminopolysiloxane whose molar ratio is 30 to 85 mol% in diamine, and (iii) 1 to 50 wt% of an epoxy resin.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[MEANS TO SOLVE THE PROBLEMS]

One component of the adhesive in the present invention is noncrystalline polyimidesiloxane, and the noncrystalline polyimidesiloxane has a functional group reactive with an epoxy group in a benzene ring of polymer. This noncrystalline polyimidesiloxane is obtained as follows: For example, diamine is made of (i) aromatic tetracarboxylate dianhydride or a precursor or a derivative thereof (tetracarboxylate or lower alkylester etc.), (ii) aromatic diamine having a functional group reactive with an epoxy group such as an OH group or a COOH group in its benzene ring, (iii) diaminopolysiloxane, and in some cases, (iv) aromatic diamine having no reactive functional group other than a diamine group in its molecule (hereinafter, sometimes referred to merely as aromatic diamine), and the diamine is polymerized preferably in an organic solvent, and the polymerized diamine is subsequently imidized in accordance with thermal imidization or chemical imidization.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-733

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月6日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 15/08			B 3 2 B 15/08	J R
C 0 8 G 59/40	NKA		C 0 8 G 59/40	NKA
73/10	NTE		73/10	NTE
C 0 9 J 163/00	JFL		C 0 9 J 163/00	JFL
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-156528

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月18日

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72) 発明者 石川 誠治

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

(72) 発明者 安野 弘

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

(54) 【発明の名称】 積層基板

(57) 【要約】

【課題】 製造条件として加熱圧着時の高温、高圧の圧着条件を必要とせず、得られた積層体が柔軟性と耐熱性とを併せて有している。

【解決手段】 芳香族テトラカルボン酸二無水物またはその誘導体と、芳香族ジアミン、OH基あるいはCOOH基を有する芳香族ジアミン、ジアミノポリシロキサンからなるジアミンとからえられるポリイミドシロキサンを主成分とするポリマー溶液を金属はくの接着剤として使用する積層基板の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板の片面または両面に金属層が接着剤によって積層されている基板において、そのベンゼン環中にエポキシ基と反応可能な官能基を有する非結晶性ポリイミドシロキサンと芳香族エポキシ化合物との混合物からなるポリマー成分を有機溶媒に溶解した組成物を基板に塗布後、溶媒を蒸発除去した基板の片面または両面の接着剤面に金属層を熱時加圧下で貼り合わせた積層基板。

【請求項2】 非結晶性ポリイミドシロキサンのエポキシ基と反応性を有する官能基がOH基あるいはCOOH基である請求項1記載の積層基板。

【請求項3】 接着剤が非結晶性ポリイミドを与える芳香族テトラカルボン酸二無水物またはその誘導体と、芳香族ジアミン、ベンゼン環中にOH基あるいはCOOH基を有する芳香族ジアミンおよびジアミン中30～85モル%のジアミノポリシロキサンからなるジアミンを重合およびイミド化して得られる非結晶性ポリイミドシロキサン100重量部と1～50重量部のエポキシ樹脂との反応/混合物からなる請求項1記載の積層基板。

【請求項4】 積層体についての90°剥離強度が1.0kg/cm以上、300℃の半田浴で3分間保持してもふくれが生じず、剥離強度の低下が実質的にない耐熱性を有している請求項1記載の積層基板。

【請求項5】 金属層が微細配線である請求項1記載の積層基板。

【請求項6】 接着剤が、非結晶性ポリイミドを与える芳香族テトラカルボン酸二無水物またはその誘導体として2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物またはその誘導体を使用して得られた非結晶性ポリイミドシロキサンを使用したものである請求項1記載の積層基板。

【請求項7】 基板がポリイミドフィルムである請求項1記載の積層基板。

【請求項8】 バンチング後加圧下に加熱して貼り合わせたTAB用のテープである請求項7記載の積層基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、積層基板に係わり、詳しくは主としてポリイミドシロキサンからなる接着剤によってポリマー基材と金属層とが積層一体化されてなる積層基板に係わるものである。

【0002】この発明の積層基板は、接着剤層がマイグレーション性に優れ、柔軟性を有しているため、耐熱性の要求される電子部品用として特に好適に使用可能なものである。

【0003】

【従来の技術】従来、フレキシブル基板に代表される積層基板は、エポキシ樹脂等の接着剤を用いてポリイミドフィルム等の基板と金属層とを貼り合わせて製造されて

おり、ポリイミドフィルム自体は優れた耐熱性を有しているが、エポキシ樹脂の信頼性が劣るという問題がある。

【0004】そこで、ポリイミドフィルムフィルムを導体である銅箔に直接貼り合わせることがなされているが、従来用いられたポリイミドフィルムは金属箔に塗布する際の状態がポリイミド系の前駆体であることから、350～450℃の熱処理が必要であり銅箔の熱劣化の問題がある。

10 【0005】さらに、エポキシ樹脂を使用しないで、銅箔に直接ポリイミドドープ液を流延し熱処理する方法が知られているが、生産性を上げるためには高温での加熱圧着を必要とするため、銅箔の劣化や反りの問題が指摘されている。

20 【0006】一方、TAB用のテープは従来ポリイミドフィルムにBステージ状態のエポキシ樹脂が使用されているが、ポットライフが短い、バンチング後の銅箔との貼り合わせまで50℃×10時間のブリベークを必要とする、あるいは接着層のはみ出しやしみ出しがあるなどの多くの問題がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】この発明の目的は、高温での加熱圧着が不要でしかも耐熱性を有するという相矛盾する条件を満足する積層基板を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち、この発明は、基板の片面または両面に金属層が接着剤によって積層されている積層基板において、そのベンゼン環中にエポキシ基と反応可能な官能基を有する非結晶性ポリイミドシロキサンと芳香族エポキシ化合物との混合物からなるポリマー成分を有機溶媒に溶解した組成物を積層基板に塗布後、溶媒を蒸発除去した基板の片面または両面の接着剤面に金属層を熱時加圧下で貼り合わせた積層基板に関する。

30 【0009】この発明における基板（あるいは基材ともいう）としては、有機あるいは無機のフィルムあるいは板が挙げられ、通常厚み5～150μm程度、好ましくは25～150μm程度のフィルムあるいは板、特に耐熱性樹脂フィルム、その中でも特にポリイミドフィルムが挙げられる。基板は表面活性化処理されていてもよく、されていなくても清浄であればよい。無機基板としてはガラス基板が挙げられる。

40 【0010】この発明における金属層としては、導体として使用される金属箔であればどのようなものでもよく、通常厚み5～70μm程度、好ましくは8～70μm程度の金属箔、例えば銅箔、合金箔が挙げられる。これら金属、合金の種類については制限はなく、用途やコストによって適宜選択すればよい。

50 【0011】この発明における接着剤は、そのベンゼン

環中にエポキシ基と反応可能な官能基を有する非結晶性ポリイミドシロキサンと芳香族エポキシ化合物との反応／混合物からなるポリマー成分を有機溶媒に溶解した組成物から溶媒を蒸発除去して得られるものである。

【0012】この発明における接着剤の一成分である非結晶性ポリイミドシロキサンは、ポリマーのベンゼン環中にエポキシ基と反応可能な官能基を有する非結晶性のポリイミドシロキサンであり、例えば、芳香族テトラカルボン酸二無水物あるいはその前駆体または誘導体（テトラカルボン酸または低級アルキルエステルなど）とベンゼン環中にOH基あるいはCOOH基等のエポキシ基と反応可能な官能基を有する芳香族ジアミンおよびジアミノポリシロキサンと場合によってはさらにジアミン基以外の反応性官能基を分子中にもたない芳香族ジアミン（以下、単に芳香族ジアミンということもある。）とからなるジアミンとを、好適には有機溶媒中で重合、次いで熱イミド化法あるいは化学イミド化法によりイミド化して得られる。

【0013】前記の芳香族テトラカルボン酸二無水物あるいは前駆体またはその誘導体としては、例えば2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 2-ビス(3, 4-ベンゼンジカルボン酸)ヘキサフルオロプロパン、ピロメリット酸、1, 4-ビス(3, 4-ベンゼンジカルボン酸)ベンゼン、2, 2-ビス[4-(3, 4-フェノキシカルボン酸)フェニル]プロパン、又はそれらの無水物や低級アルコールのエステル化物を、80モル%以上含有する芳香族テトラカルボン酸成分が使用される。これらのなかでも、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物あるいはその前駆体またはその誘導体が、そのなかでも特に2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物あるいはその誘導体が、多くのジアミン成分について非結晶性ポリイミドを与え、しかも積層体の反発力が小さく、接着性、耐熱性、有機溶媒への非結晶性ポリイミドシロキサンの溶解性が優れている（すなわち、高濃度のポリマー溶液が得られる。）ので好適である。

【0014】前記のエポキシ基と反応可能な官能基、例えばOH基あるいはCOOH基を有する芳香族ジアミン化合物としては、例えば2, 4-ジアミノフェノールなどのジアミノフェノール化合物類、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジハイドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジハイドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジハイドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラ

ハイドロキシビフェニルなどのヒドロキシビフェニル化合物類、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジハイドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジハイドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジハイドロキシジフェニルメタン、2, 2-ビス[3-アミノ-4-ハイドロキシフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-アミノ-3-ハイドロキシフェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-アミノ-4-ハイドロキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラハイドロキシジフェニルメタンなどのヒドロキシジフェニルアルカン化合物類、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジハイドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジハイドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジハイドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラハイドロキシジフェニルエーテルなどのヒドロキシジフェニルエーテル化合物類、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジハイドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジハイドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジハイドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラハイドロキシジフェニルスルホンなどのヒドロキシジフェニルスルホン化合物類、2, 2-ビス[4-(4-アミノ, 3-ハイドロキシフェノキシ)フェニル]プロパンなどのビス(ハイドロキシフェニキシフェニル)アルカン化合物類、4, 4'-ビス(4-アミノ-3-ハイドロキシフェノキシ)ビフェニルなどのビス(ハイドロキシフェノキシ)ビフェニル化合物類、2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-ハイドロキシフェノキシ)フェニル]スルホンなどのビス(ハイドロキシフェニキシフェニル)スルホン化合物類、3, 5-ジアミノ安息香酸などを挙げることができる。

【0015】前記のジアミノポリシロキサンとしては、シロキサン結合数が5〜30、特に5〜20のものが好ましい。ジアミノポリシロキサンは通常3〜100の各シロキサン結合数を持った化合物の混合物として製造されるので、前記のシロキサン結合数は平均値である。ジアミノポリシロキサンの具体的化合物の例としては α , ω -ビス(2-アミノエチル)ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス(4-アミノフェニル)ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジフェニルシロキサン、 α , ω -ビス(4-アミノブチル)ポリジメチルシロキサンなどが挙げられる。

【0016】前記の芳香族ジアミンとしては、例えば1, 4-ジアミノベンゼン、1, 3-ジアミノベンゼン、2, 4-ジアミノトルエン、1, 4-ジアミノ、

10

20

30

40

50

2, 5-ジハロゲンベンゼンなどのベンゼン1個を含むジアミン類、ビス(4-アミノフェニル)エーテル、ビス(3-アミノフェニル)エーテル、ビス(4-アミノフェニル)スルホン、ビス(3-アミノフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェニル)メタン、ビス(3-アミノフェニル)メタン、ビス(4-アミノフェニル)スルフィド、ビス(3-アミノフェニル)スルフィド、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、o-ジアニシジン、o-トリジン、トリジンスルホン酸類などのベンゼン2個を含むジアミン類、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、 α , α' -ビス(4-アミノフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(4-アミノフェニル)-1, 3-ジイソプロピルベンゼンなどのベンゼン3個を含むジアミン類、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、4, 4'-bis(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、9, 9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、5, 10-ビス(4-アミノフェニル)アントラセンなどのベンゼン4個以上を含むジアミン類が挙げられる。特に芳香族ジアミンとして、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンが入手しやすさ、得られるポリイミドシロキサン熱的安定性から好ましい。

【0017】この発明における非結晶性ポリイミドシロキサンは、エポキシ基との反応可能な基、例えばOH基あるいはCOOH基を有する芳香族ジアミン、ジアミノポリシロキサンおよび芳香族ジアミンからなるジアミン成分中の各成分の割合が、それぞれ、OH基あるいはCOOH基等のエポキシ基と反応可能な官能基を有する芳香族ジアミンが1~40モル%、特に2~40モル%、その中でも特に5~35モル%であり、ジアミノポリシロキサンが30~85モル%(合計100モル%)、特に40~80モル%、その中でも特に50~75モル%であり、芳香族ジアミンが0~50モル%、特に5~50モル%であることが好ましい。これら各成分の割合が前記範囲外であると、接着剤の前記の積層体の反発力が小さく、接着性、耐熱性(含半田耐熱性)、溶解性という特長が損なわれる傾向にある。

【0018】この発明における非結晶性ポリイミドシロキサンは、例えば次の方法で得られる。芳香族テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを、略等モル使用し、有機極性溶媒中で連続的に15~250℃で重合及びイミド化させてポリイミドシロキサンを得る方法。

【0019】あるいは、ジアミン成分を分けて、まず芳香族テトラカルボン酸成分の過剰量とジアミノポリシロキサンとを有機極性溶媒中で15~250℃で重合、イミド化させて、平均重合度1~10程度の末端に酸又は酸無水物基を有するイミドシロキサンオリゴマーを調製し、別に芳香族テトラカルボン酸成分と過剰量の他のジアミン成分とを有機極性溶媒中で15~250℃で重合、イミド化させて、平均重合度1~10程度の末端にアミノ基を有するイミドオリゴマーを調製し、次いでこの両者を、酸成分とジアミン成分とが略等モルになるように混合して15~60℃で反応させて、さらに130~250℃に昇温してブロックタイプのポリイミドシロキサンを得る方法。

【0020】または、芳香族テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを、略等モル使用し、有機極性溶媒中でまず20~80℃で重合させて一度ポリアミック酸を得た後に、イミド化してポリイミドシロキサンを得る方法などがある。

【0021】前記ポリイミドシロキサンを得る際に使用される有機極性溶媒としては、含窒素系溶媒、例えばN,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルカプロラクタムなど、硫黄原子を含有する溶媒、例えばジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ヘキサメチルスルホルアミドなど、フェノール系溶媒、例えばクレゾール、フェノール、キシレノールなど、グライム系溶媒例えばジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグライム)、トリエチレングリコールジメチルエーテル(トリグライム)、テトラグライムなど、酸素原子を分子内に有する溶媒、例えばアセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコール、ジオキサン、テトラヒドロフランなど、その他ピリジン、テトラメチル尿素などを挙げることができる。また必要に応じてベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒やソルベントナフサ、ベンゾニトリルなど他の有機溶媒を併用してもよい。

【0022】この発明において、前記のような非結晶性ポリイミドシロキサンは、前記のいずれの方法で得られたものを使用してもよいが、できるだけ高分子量で、イミド化率が高く、有機極性溶媒に少なくとも3重量%以上、好ましくは5~60重量%、特に5~50重量%程度の高濃度で溶解させることができるもので、25℃の溶液粘度(E型回転粘度計)が1~10000ポイズ、特に10~2000ポイズであることが好ましい。

【0023】この発明の前記非結晶性ポリイミドシロキサンは、イミド化率が90%以上、特に95%以上が好ましく、分子量の目安としての対数粘度(測定濃度:

0.5g/100ミリリットル、溶媒：N-メチル-2-ピロリドン、測定温度：30℃）が、0.16以上、好ましくは0.17以上、特に0.17～2であるものが組成物の貯蔵安定性（粘度変化係数）、積層体の耐半田耐熱性の点から好ましい。また、非結晶性とは、結晶化度を広角X線回折法（反射法）により測定してピークのないものをいう。

【0024】この発明においては、ポリマー成分として前記の特定の構造を有する非結晶性ポリイミドシロキサンとともに芳香族エポキシ樹脂を使用する。この場合、使用する芳香族エポキシ化合物（以下単にエポキシと略記することもある。）としては、エポキシ当量が100～1000程度であって、分子量が300～5000程度である液状又は固体状のエポキシ樹脂が好ましい。例えば、ビスフェノールA型やビスフェノールF型のエポキシ樹脂（油化シェル製：エピコート806、エピコート825など）、3官能以上の芳香族エポキシ樹脂（油化シェル製：エピコート152、エピコート154、エピコート180シリーズ、エピコート157シリーズ、エピコート1032シリーズ、チバガイギー製：MT0163など）などを挙げることができる。

【0025】この発明において、芳香族エポキシ化合物の使用量は、前記のポリイミドシロキサン100重量部に対して、50重量部以下の量、好ましくは1～50重量部、特に好ましくは5～40重量部である。使用量が、余り多すぎると組成物がゲル化したり、基板と金属層とを接着剤層を介して加熱圧着して得られる積層基板の耐熱性、接着剤層のマイグレーション性の低下、柔軟性の低下、微細化が困難になるため好ましくない。また、芳香族エポキシ化合物を使用しないと、接着性が小

さくなる。

【0026】芳香族エポキシ化合物と共にヒドラジド類、イミダゾール類などの芳香族エポキシ化合物の硬化を促進する添加成分を使用してもよい。

【0027】この発明においてはポリマー成分とともに無機充填剤を使用してもよい。このような無機充填剤としては、タルク、マイカあるいは硫酸バリウムの少なくとも1種を使用することが好ましい。このタルクとしては平均粒径1～20μmのもの、例えば日本タルク社のミクロエースP-3（平均粒径1.8μm）などが好ましい。またマイカ、硫酸バリウムとしては、どのような大きさ、形態のものでもよいが、平均粒子径が0.1～25μmのもの、例えば白石工業株式会社製のHiMod450（平均粒子径：17μm）、C-4000（平均粒子径：22μm）やコープケミカル株式会社製のMK-100（平均粒子径：2.6μm）などが好ましい。硫酸バリウムでは、例えば堺工業株式会社製のB-30、B-54などが好ましい。この範囲外のものを使用すると得られるポリマー層が屈曲したときに亀裂が発生したり、折り曲げ部が白化したりするので好ましくな

い。

【0028】この発明において、無機充填剤の使用量は、前記の非結晶性ポリイミドシロキサン100重量部に対して、合計で0～150重量部、好ましくは2～150重量部、特に好ましくは10～80重量部である。使用量が、余り多すぎたり、余り少なすぎるとフレキシブル積層体の折り曲げによりクラックが発生したり、積層基板の半田耐熱性が悪くなるので上記範囲が好ましい。

【0029】また、シリコン系の増粘度成分、例えば日本アエロジル製：アエロジル（微粉状シリカ）等を非結晶性ポリイミドシロキサン100重量部に対して好ましくは1～50重量部、特に5～40重量部添加することが好ましい。

【0030】この発明において、接着剤組成物は、有機溶媒に前記の非結晶性ポリイミドシロキサン、及び芳香族エポキシ化合物、場合により更にタルク、マイカあるいは硫酸バリウム及び、シリコンの所定量を均一に、攪拌・混合することによって容易に得ることができる。混合する際、適当な有機溶媒中で混合し、溶液組成物にすることができる。有機溶媒に溶解させた溶液組成物にするにあたっては、前記の非結晶性ポリイミドシロキサンの重合溶液をそのまま、又はその重合溶液をさらに適当な有機溶媒で希釈したものであってもよい。あるいは、非結晶性ポリイミドシロキサンを単離回収したのち、重合時に使用した有機溶媒と同種あるいは異種の有機溶媒に溶解してもよい。

【0031】有機溶媒としては、前記非結晶性ポリイミドシロキサンを得る際に使用できる有機極性溶媒を挙げることができるが、沸点140℃以上のものがよく、例えば沸点180℃以上、特に200℃以上である有機溶媒（例えばメチルトリグリムなど）を使用すると、溶媒の蒸発による散逸が極めて減少するので塗布を支障なく好適に行うことができるので最適である。

【0032】上記接着剤溶液組成物の有機高分子成分濃度は、5～60重量%、好ましくは5～50重量%、そのなかでも特に10～45重量%が適当であり、上記溶液粘度は、1～10000ポイズ、好ましくは10～2000ポイズ（25℃、E型回転粘度計）であることが作業性や溶液物性、その積層体の特性上などから適当である。

【0033】この発明においては、通常厚みが5～150μm程度の基板の片面あるいは両面（同時あるいは2段に別けて塗布してもよい）に、前記の接着剤溶液を、好適には乾燥後の接着剤層の厚みが2～50μmとなるように塗布した後、好ましくは80～100℃の温度で加熱乾燥して有機溶媒を除き、さらにその接着剤の面に金属箔を重ね、好適には120～250℃の温度、好ましくは130～230℃、特に140～200℃の温度および圧力（好適には5～50kg/cm²）を同時あ

るいは別々に加え圧着（好適には20～60分加熱）することによって積層基板を製造することができる。加圧、加熱を別々に加える場合は、前記温度および圧力で1～10分間程度保持した後、前記温度で20～60分程度加熱することが適当である。

【0034】また、この発明によれば、積層体は、好適には90°剥離強度が0.5kg/cm以上、その中でも1.0kg/cm以上、その中でも特に1.2～2.5kg/cm、300℃の半田浴で3分間保持してもふくれが生じず、剥離強度の低下が実質的にない耐熱性を有している。

【0035】この発明の積層基板は金属箔/接着剤/基板/接着剤/金属箔の構造、および金属箔/接着剤/基板、例えば、好適には金属箔/接着剤/ポリイミドフィルム/接着剤/金属箔の構造や、金属箔/接着剤/ポリイミドフィルムの構造を基本構造とするものであるが、もちろん用途によっては他の構造、例えばコート層/金属箔/接着剤/ポリイミドフィルムもこの発明の応用として場合により可能である。

【0036】この発明の積層基板からプリント配線板を作成する際には、例えば積層体に常法によってフォトレジスト層を設け、常法によって回路を設ける方法によって行うことができる。

【0037】この発明によって得られる積層基板は、半田耐熱性を含む耐熱性及び接着剤のマイグレーション、しみだしの問題解決など優れた性能を有しているので、今後ますます要求される電子部品のコンパクト化の材料として好適に使用することができる。

【0038】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示し、この発明を説明する。各例において測定、評価は次の方法で行った。

【0039】〔対数粘度(η_{inh})の測定〕ポリイミドシロキサン反応液の対数粘度(η_{inh})は、次式によって表すことができる。

$$\eta_{inh} = \ln(t/t_0) / c$$

但し、 t は測定溶液のキャノンフェンスケ粘度計における標線間の通過時間(秒)、 t_0 は純溶媒のキャノンフェンスケ粘度計における標線間の通過時間(秒)、 c はポリイミドシロキサン固形物の濃度(g/100ml溶媒)を表す。粘度の測定は、30℃、N-メチル-2-ピロリドン溶媒を用いて、ポリイミドシロキサン固形物濃度0.5g/100mlで行った。

【0040】〔ハンダ(半田)耐熱性の測定方法〕積層体を3×3cmに切断し、300℃の溶融半田浴に3分間保護膜面を接触させ、冷却後、積層体にふくれが生じているか否かを観察し、評価した。

【0041】〔結晶化度の測定〕リガク社製回転対陰極型X線回折装置RINT200型を用い、X線源CuK α 1、管電圧40KV、管電流130mA、走査速度1

0°/分によりおこなった。

【0042】〔接着剤層のマイグレーション評価〕積層基板を使用して作製した櫛型電極(30 μ mのラインとスペース)を用いて、85℃、85%の相対湿度(RH)雰囲気中で、30Vの直流電圧を1000時間加圧して直流電流を流して評価した。ショートの有無によって評価し、ショートの全く起こらないものを、マイグレーション性が優れていると評価した。

【0043】〔非結晶性ポリイミドシロキサンの製造〕参考例1

容量500mlのガラス製フラスコに、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(100ミリモル、モル比 以下同じ)、トリグリムgを仕込み、窒素雰囲気下、180℃で加熱攪拌した。 α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン(アミノ当量480、 $n=10.6$)(70ミリモル)、トリグリム50gを加え、180℃で60分加熱攪拌した。さらにこの反応溶液に3, 5-ジアミノ安息香酸(15ミリモル)、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(15ミリモル)及びトリグリム50gを加え、180℃で6時間加熱攪拌した後、濾過を行った。得られたポリイミドシロキサン反応溶液は、ポリマー固形分濃度が41重量%、 η_{inh} 0.17、溶液粘度50ポイズの溶液であった。イミド化率は実質的に100%であり、結晶化度が0%の非結晶性であった。このポリイミドシロキサン溶液に、ポリイミドシロキサン100重量部に対して18重量部のエポキシ樹脂(油化シェル製の157S70)および、アエロジル200を18重量部加えて接着剤液を得た。

【0044】参考例2

α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン(アミノ当量480、 $n=10.6$)(55ミリモル)、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(30ミリモル)および3, 5-ジアミノ安息香酸(15ミリモル)を用いた以外は参考例と同様にして接着剤溶液を得た。なお、この例のポリイミドシロキサンの結晶化度は0%であった。

【0045】参考例3

参考例1において3, 5-ジアミノ安息香酸を4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジハイドロキシビフェニル(15ミリモル)に変えた以外は参考例1と同様にして接着剤溶液を得た。なお、この例のポリイミドシロキサンの結晶化度は0%であった。

【0046】参考例4

参考例1の接着剤溶液に、非結晶性ポリイミドシロキサン100重量部に対して20重量部のタルク(日本タルク製、マイクロエースP-3)を加えて接着剤溶液組成物を得た。

【0047】実施例1

厚み75 μ mのポリイミドフィルム(宇部興産製、ユービレックス-S)に参考例1の接着剤溶液を厚み20 μ mとなるように塗布し、80℃で60分間乾燥させた。次いで、得られた接着剤面に厚み35 μ mの電解銅箔を重ね10kg/cm²の圧力、160℃で3分間圧着後、160℃で60分加熱のみを行って、厚み130 μ mの積層基板を得た。得られた積層基板について評価した結果を表1に示す。また、別途接着剤層のマイグレーション性を評価したところ、優れた性能を示した。

【0048】実施例2～4

接着剤溶液として参考例1の接着剤を参考例2、参考例3あるいは参考例4の接着剤溶液を使用した他は実施例1と同様に実施した。結果をまとめて表1に示す。ま *

*た、別途接着剤層のマイグレーション性を評価したところ、いずれも優れた性能を示した。

【0049】実施例5

接着条件を表1のように変えた以外は実施例1と同様に実施した。得られた積層基板についての評価結果を表1示す。また、別途接着剤層のマイグレーション性を評価したところ、優れた性能を示した。

【0050】比較例1

接着剤として、エポキシ系接着剤(東レ株式会社製、ケミトエポキTE-5701)を使用した他は実施例1と同様に実施した。得られた積層基板についての評価結果を表1示す。

【0051】

【表1】

	接着液	90° 剥離強度 (g/cm)		半田耐熱性 300℃×3 分間	圧着時のほみ 出し・しみだ しの有無
		接着条件 1	接着条件 2		
実施例1	参考例1	1350	—	ふくれ・はがれ無し	無し
実施例2	参考例2	1110	—	ふくれ・はがれ無し	無し
実施例3	参考例3	1230	—	ふくれ・はがれ無し	無し
実施例4	参考例4	1410	—	ふくれ・はがれ無し	無し
実施例5	参考例1	—	1420	ふくれ・はがれ無し	無し
比較例1	市販品	1430	—	ふくれ・はがれ有り	有り
接着条件	圧着条件			熱処理条件	
1	10Kg/mm ² ×160℃×3分			160℃×60分	
2	20Kg/mm ² ×160℃×3分			160℃×60分	

【0052】

【発明の効果】この発明は前述のような構成からなるので、以下に示すような効果を奏するのである。

【0053】この発明によれば、従来のフレキシブルプリント基板やTAB基板の製造におけるような加熱圧着

時の高温、高圧の圧着条件を必要とせず、接着剤層がマイグレーション性に優れ、金属箔に悪影響を受けないことや接着剤のしみ出しのない積層基板をえることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 179/08	J G E		C 0 9 J 179/08	J G E
// C 0 8 J 5/12	C F G		C 0 8 J 5/12	C F G